

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020375
(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.CI. C07D301/12
C07D303/14
// C07B 61/00

(21)Application number : 2000-196817 (71)Applicant : KURARAY CO LTD
(22)Date of filing : 29.06.2000 (72)Inventor : IWASAKI HIDEJI

(54) METHOD FOR PRODUCING β - γ -EPOXY ALCOHOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for economically, industrially and advantageously obtaining β , γ -epoxy alcohol without using an environmentally harmful solvent.
SOLUTION: This method for producing β , γ -epoxy alcohol is characterized by epoxidizing β , γ -unsaturated alcohol with hydrogen peroxide in the presence of a tungstic acid salt and a quaternary salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20375

(P2002-20375A)

(43)公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51)Int.Cl.
C 0 7 D 301/12
303/14
// C 0 7 B 61/00

識別記号
3 0 0

F I
C 0 7 D 301/12
303/14
C 0 7 B 61/00

テ-マユ-ト*(参考)
4 C 0 4 8
4 H 0 3 9
3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願2000-196817(P2000-196817)

(22)出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 岩崎 秀治

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB07 CC01 UU03 XX02
4H039 CA63 CC40

(54)【発明の名称】 β , α -エポキシアルコールの製造方法

(57)【要約】

【課題】 β , α -エポキシアルコールを、環境に有害な溶媒を使用することなく、経済的に、工業的に有利に製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 β , α -不飽和アルコールを、タングステン酸塩および4級アンモニウム塩の存在下に、過酸化水素でエポキシ化することを特徴とする β , α -エポキシアルコールの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 β , γ -不飽和アルコールを、タングステン酸塩および4級アンモニウム塩の存在下に、過酸化水素でエポキシ化することを特徴とする β , γ -エポキシアルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 β , γ -エポキシアルコールの製造方法に関する。本発明で得られる β , γ -エポキシアルコールは、医薬、農薬、香料などの合成中間体として有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、 β , γ -不飽和アルコールをエポキシ化する技術としては、①トリ(*tert*-ブトキシ)アルミニウムの存在下、*tert*-ブチルハイドロバーオキシドを酸化剤として用いる方法(テトラヘドロン レターズ(*Tetrahedron Lett.*)、第21巻、1656頁(1980年)参照)、②リンタングステン酸、リンモリブデン酸などのヘテロポリ酸およびセチルビリジニウムクロリドなどの4級アンモニウム塩の存在下、過酸化水素を酸化剤として用いる方法(ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(*J. Org. Chem.*)、第53巻、3587頁(1988年)参照)、③N-ヒドロキシタルイミドおよびヘキサフルオロアセトンの存在下、酸素で酸化する方法(ヘテロサイクルズ(*Heterocycles*)、第52巻、693頁(2000年)参照)が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、①の方法は、酸化剤として用いる*tert*-ブチルハイドロバーオキシドが高価であるという問題点を有する。②の方法は、塩化メチレン、クロロホルムなどの有害なハロゲン化炭化水素を溶媒として使用する必要があり、環境保全の観点からは好ましくない。③の方法は、触媒成分として用いるN-ヒドロキシタルイミドを溶解させるためにベンゾニトリル、 α , α , α -トリフルオロトルエンなどの有害な溶媒を用いる必要がある上、この反応条件では生成したエポキシ環が開環しやすく、目的とする β , γ -エポキシアルコールの収率が低いという問題点を有している。したがって、これらの方法はいずれも β , γ -エポキシアルコールの工業的に有利な製造方法とは言い難い。しかして、本発明の目的は、環境に有害な溶媒を使用せず、経済的に、工業的に有利に β , γ -エポキシアルコールを製造し得る方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記の目的は、 β , γ -不飽和アルコールを、タングステン酸塩および4級アンモニウム塩の存在下に、過酸化水素で

エポキシ化することを特徴とする β , γ -エポキシアルコールの製造方法を提供することによって達成される。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明において出発原料として使用できる β , γ -不飽和アルコールとしては、例えばアリルアルコール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、ブレノール、3-ブテン-1-オール、3-ペントン-1-オール、3-ヘキセン-1-オール、3-オクテン-1-オール、2-ヘプテン-4-オール、2-シクロヘキセン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オール、リナロール、ゲラニオール、リナロール、フィトール(3, 7, 11, 15-テトラメチル-2-ヘキサデセン-1-オール)、イソフィトール(3, 7, 11, 15-テトラメチル-1-ヘキサデセン-3-オール)、2, 7-オクタジエン-1-オール、1, 7-オクタジエン-3-オールなどが挙げられる。

【0006】 タングステン酸塩としては、例えばタングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウムなどのタングステン酸のアルカリ金属塩；タングステン酸アンモニウムなどが挙げられる。これらの中でもタングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウムなどのタングステン酸のアルカリ金属塩を用いるのが好ましい。タングステン酸塩は工業的に市販されているものをそのまま使用することができる。タングステン酸塩の使用量に特に制限はないが、通常、 β , γ -不飽和アルコール1モルに対して0.001~100モル%の範囲であるのが好ましく、操作性および経済性の観点からは0.01~50モル%の範囲がより好ましく、0.1~10モル%の範囲が特に好ましい。

【0007】 4級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テラブロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テラペンチルアンモニウムイオン、テラヘキシルアンモニウムイオン、テトラオクチルアンモニウムイオン、ジメチルジエチルアンモニウムイオン、ジメチルジブチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウムイオン、ジメチルジベンジルアンモニウムイオン、ジエチルジプロピルアンモニウムイオン、ジエチルジブチルアンモニウムイオン、ジエチルジベンジルアンモニウムイオン、トリメチルエチルアンモニウムイオン、トリメチルブロピルアンモニウムイオン、トリメチルブチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルブチルアンモニウムイオン、トリエチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルエチルアンモニウムイオン、トリブチルオクチルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン、トリペンチルメチルアンモニウムイオ

ン、トリベンチルエチルアンモニウムイオン、トリベンチルプロピルアンモニウムイオン、トリベンチルベンジルアンモニウムイオン、トリヘキシルメチルアンモニウムイオン、トリヘキシルエチルアンモニウムイオン、トリヘキシルプロピルアンモニウムイオン、トリヘキシルベンジルアンモニウムイオン、トリヘプチルメチルアンモニウムイオン、トリヘプチルエチルアンモニウムイオン、トリヘプチルプロピルアンモニウムイオン、トリヘプチルベンジルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリオクチルエチルアンモニウムイオン、トリオクチルプロピルアンモニウムイオン、トリオクチルベンジルアンモニウムイオン、メチルピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、ブチルピリジニウムイオン、セチルピリジニウムイオンなどのアンモニウムカチオンと、塩化物イオン(Cl^-)、臭化物イオン(Br^-)、ヨウ化物イオン(I^-)、硫酸水素イオン(HSO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン(CF_3SO_3^-)、トリフルオロメタンベンゼンスルホン酸イオン($\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)、水酸化物イオン(OH^-)などのアニオンから形成される塩が挙げられる。これらの4級アンモニウム塩は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。4級アンモニウム塩の使用量に特に制限はないが、通常、タングステン酸塩1モルに対して0.3~10モル倍の範囲であるのが好ましく、経済性、操作性および反応速度の観点からは0.5~5モル倍の範囲がより好ましく、0.5~3モル倍の範囲が特に好ましい。

【0008】過酸化水素は、通常工業的に入手できる10~60重量%の水溶液をそのまま使用することができる。過酸化水素の使用量は、含有される過酸化水素の量に換算して、 β 、 γ -不飽和アルコール1モルに対して0.1~10モル倍の範囲であるのが好ましく、反応効率の観点からは0.5~2モル倍の範囲がより好ましく、0.8~1.5モル倍の範囲であるのが特に好ましい。

【0009】反応は、溶媒の存在下または不存在下に行なうことができる。使用できる溶媒としては、反応に悪影響を与えない限り特に制限されるものではなく、例えば水；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの飽和炭化水素；トルエン、キシレン、メチルベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。溶媒を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、 β 、 γ -不飽和アルコールに対して0.01~100重量倍の範囲であるのが好ましく、操作性、容積効率および経済性の観点からは0.01~10重量倍の範囲がより好ましく、0.05~5重量倍の範囲が特に好ましい。

【0010】また、本反応において、反応液のpHを調整するために、反応系に酸成分をさらに添加することが

できる。かかる酸成分としては、例えばリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、硫酸、硫酸水素ナトリウムなどが挙げられる。これらの酸成分は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。酸成分を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、生成物である β 、 γ -エポキシアルコールの反応系内の安定性の観点からは、反応液中のpHを3~6の範囲に調節することが可能である量を用いるのが好ましく、通常、タングステン酸塩1モルに対して0.2~10モル倍の範囲であるのが好ましい。

【0011】反応は、大気下で実施することもできるが、安全性を考慮して、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。反応温度としては、-30°C~200°Cの範囲が好ましく、安全性、過酸化水素の安定性、反応速度の観点からは30°C~100°Cの範囲がより好ましく、40°C~80°Cの範囲が特に好ましい。また、反応はバッチ式または連続式のいずれの方法でも実施することができる。

【0012】反応は、例えば β 、 γ -不飽和アルコール、4級アンモニウム塩および必要に応じて溶媒を混合し、この溶液に、タングステン酸塩をそのまま、または水などの溶媒に溶解させて添加した後、所定温度とし、次いで過酸化水素を水溶液として添加し、攪拌して行なうのが好ましい。なお、反応液のpH調整を行うために酸成分を添加する場合、かかる酸成分は過酸化水素を添加する前に混合液に添加してもよいし、過酸化水素を添加後、反応液のpHを観察しながら適宜添加してもよい。

【0013】このようにして得られた β 、 γ -エポキシアルコールは、有機化合物の単離・精製において通常行われる方法により単離・精製することができる。例えば、反応終了後、反応液に亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を加えるか、または反応液を水洗することによって残存する過酸化物を除去し、必要に応じて濃縮した後、蒸留、カラムクロマトグラフィーなどにより精製する。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0015】実施例1

還流管、温度計、滴下ロートおよびメカニカルスターを装備した容量200mLの4口フラスコに、イソフィトール(3,7,11,15-テトラメチル-1-ヘキサデセン-3-オール)29.6g(0.1mmol)、シクロヘキサン10gおよびトリオクチルメチルアンモニウムクロリド0.4g(0.9mmol)を入れて室温で溶解させ、タングステン酸ナトリウム2水和物0.33g(1mmol)およびリン酸0.2g(2mmol)

1) を水10gに溶解させた水溶液を加えた。この混合液を攪拌しながら内温を60°Cまで昇温した後、30%過酸化水素水溶液13.3g(0.105mol)を3時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度でさらに4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水層を分離した後、有機層を1%亜硫酸ナトリウム水溶液30gおよび水(50g×2)で順次洗浄した。この有機層をガスクロマトグラフィーにて分析したところ(分析条件:カラム:G-100、50m(化学品検査協会製);インジェクション温度240°C、ディテクタ温度220°C、カラム温度210°C(一定);キャリアガス:ヘリウム40m1/min、H₂ 50kPa、Air 50kPa)、イソフィトールの転化率は99.3%、1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチル-1-ヘキサデカン-3-オールの選択率は96.7%であった。この有機層からシクロヘキサンを減圧下に留去し、得られた濃縮物をさらに減圧蒸留し、110~126°C/8Pa(0.06mmHg)の留分を集めて、下記の物性を有する1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチル-1-ヘキサデカン-3-オール28.9gを得た(純度99.2%)。

【0016】¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ: 0.76-2.24(m, 3H)、2.62(dd, J=1.7, 3.4Hz)、2.71(dd, J=12.2, 1.7Hz)、2.90(dd, J=12.2, 3.4Hz)

【0017】実施例2

実施例1において、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド0.4g(0.9mmol)の代わりにテトラヘプチルアンモニウムクロリド0.44g(1mmol)を用いた以外は実施例1と同様にして反応を行った。得られた有機層をガスクロマトグラフィー分析したところ、イソフィトールの転化率は99.1%、1,2-エ

ポキシ-3,7,11,15-テトラメチル-1-ヘキサデカン-3-オールの選択率は96.4%であった。

【0018】実施例3

実施例1において、イソフィトール29.6g(0.1mol)の代わりに1,7-オクタジエン-3-オール12.6g(0.1mol)を使用した以外は実施例1と同様にして反応を行った。得られた有機層を濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン/酢酸エチル=10/1(容量比))を用いて精製することで、下記の物性を有する1,2-エポキシ-7-オクテン-3-オール11.5gを得た(1,7-オクタジエン-3-オールの転化率89.7%、1,2-エポキシ-7-オクテン-3-オールの選択率90.3%)。

【0019】¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ: 1.32-1.46(m, 4H)、2.01(dt, 2H, J=1.4, 6.3Hz)、2.67(dd, 1H, J=1.7, 3.4Hz)、2.78(dd, 1H, J=3.4, 6.2Hz)、3.00(dd, 1H, J=1.7, 2.5, 6.2Hz)、3.40(m, 1H)、3.80(m, 1H)、4.92(dd, 1H, J=1.2, 6.3Hz)、5.04(dd, 1H, J=1.2, 12.4Hz)、6.77(m, 1H)

MASS: (M⁺) 142

元素分析: calcd. for C₈H₁₄O₂: C 67.55%, H 9.93%; anal. C 67.10%, H 9.11%

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、β, γ-エポキシアルコールを、環境に有害な溶媒を使用することなく、経済的に、工業的に有利に製造することができる。